

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11297578
PUBLICATION DATE : 29-10-99

APPLICATION DATE : 10-04-98
APPLICATION NUMBER : 10098701

APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICAL CORP;

INVENTOR : HIRAHARA SATOSHI;

INT.CL. : H01G 9/058 C01B 31/00

TITLE : ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor which exhibits high energy density and high repetition stability.

SOLUTION: In an electric double-layer capacitor formed using a nonaqueous electrolytic solution, when a positive electrode is a polarized electrode of a carbon material exhibiting a rest potential in the electrolytic solution of 0.5 V-2.6 V when its counter electrode is Li/Li⁺, and a negative electrode is made of at least one material chosen from among metal lithium, an alloy containing lithium, a material in which lithium ions have been absorbed beforehand which is capable of reversibly occluding and releasing the lithium ions.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In an anode, in an electrical double layer capacitor using a nonaqueous electrolyte, rest potential in inside of this electrolysis solution makes Li/Li^+ a counter electrode, It is a polarizable electrode which consists of a carbonaceous material which is less than more than 0.5V2.6V, An electrical double layer capacitor consisting of at least one or more substances in which an alloy and a lithium ion in which a negative electrode contains metal lithium and lithium are chosen from a substance which carried out occlusion of the lithium ion to occlusion and a substance from which it can be desorbed beforehand reversibly.

[Claim 2] The electrical double layer capacitor according to claim 1 which is that in which a nonaqueous electrolyte contains 0.3-2.7 mol/l. of lithium salt.

[Claim 3] 2 is [claim 1 to which rest potential is adjusted, or] an electrical double layer capacitor of a statement either by containing one or more substances chosen as a polarizable electrode object of an anode from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth metal. [Claim 4] 2 is [claim 1 to which rest potential is adjusted, or] an electrical double layer capacitor of a statement either by containing lithium on a polarizable electrode object of an anode. [Claim 5] Claims 1 thru/or 4 whose substances from which it can be desorbed are occlusion and are carbonaceous materials are [this lithium ion] the electrical double layer capacitors of a statement either reversibly.

[Claim 6] A lithium ion used for a negative electrode reversibly an occlusion amount of a lithium ion in occlusion and a substance from which it can be desorbed a [coulomb/g], Quantity of electricity which is a product of b [coulomb/g], and unipolar electric capacity [F] of an anode and potential difference [V] after charge and discharge about an occlusion amount of the greatest lithium ion of this substance c [coulomb/g], And claims 1 thru/or 5 when setting to d [coulomb] the amount of lithium ions which carried out occlusion beforehand into an electrode body of a negative electrode, wherein ratio a/b is 0.99 or less [0.20 or more] and ratio c/d is 0.70 or less [0.10 or more] are the electrical double layer capacitors of a statement either.

[Claim 7] Claims 1 thru/or 6, wherein a carbonaceous material used with an anode is activated carbon are the electrical double layer capacitors of a statement either.

[Claim 8] The electrical double layer capacitor according to claim 7, wherein activated carbon used with an anode is obtained by heat-treating a carbonaceous material in KOH fused salt.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Withstand voltage and the energy density of this invention are large, and it relates to the electrical double layer capacitor excellent in endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrical double layer capacitor which can carry out charge and discharge in a high current is promising for uses, such as an electromobile and auxiliary power. Therefore, an energy density is high, rapid charge and discharge are possible, and realization of the electrical double layer capacitor excellent in the endurance at the time of high voltage impression and charge-and-discharge cycle durability is desired. The energy accumulated in the cell of a capacitor is computed by $\frac{1}{2}CV^2$, C is the electric capacity per cell (F), and V is voltage (V) which can be impressed to a cell. since the square of the value is reflected in energy, the voltage V which can be impressed increases the voltage (withstand voltage) impressed to a capacitor to improvement in an energy density, although it is effective, On big voltage, when disassembly of an electrolysis solution took place, there was a problem of the increase in internal resistance and a fall in a short time of electric capacity. Since the actual condition is that the withstand voltage is in 2.5V in an electrical double layer capacitor, and the driver voltage of a semiconductor circuit is about 3.3v when using an electrical double layer capacitor as a memory backup power supply, Two or more single cells had to be used for series, having connected them, and to enlarge withstand voltage per single cell was desired strongly.

[0003] In the electrical double layer capacitor using the nonaqueous electrolyte which uses until now the polarizable electrode which makes activated carbon a subject for both an anode and a negative electrode, it is tried that you examine the electrode by the side of positive/negative, a separator, an electrolysis solution, a container, etc. in detail, and the withstand voltage per single cell makes it increase. For example, the method of heat-treating the electrode using the activated carbon produced by carrying out KOH activation of phenol resin, the petroleum coke, etc. in an inert atmosphere, and raising

endurance, As a result of selecting a raw material, in the case of phenol resin, furan resin, and polyacrylonitrile resin, endurance improved slightly (JP,8-162375,A), In the technique (JP,8-339941,A) and JP,9-205041,A which use porosity aluminum for the charge collector of a capacitor, and plan durability enhancement. Although the capacitor etc. which used as the anode what the charge collector of stainless steel textiles combined with the polarizable electrode material which contains activated carbon powder in an electrolysis solution by the improvement in withstand voltage using the electrolysis solution which makes 2-methyl sulfolane the subject of a solvent, and JP,9-23219,A by the mixture state are proposed, Such electrical double layer capacitor withstand voltage was about 2.5-3.3V, and was insufficient.

[0004]On the other hand, as the technique of carrying out withstand voltage more than 3.5V, in JP,8-107048,A. The polarizable electrode in which an anode makes activated carbon a subject in the electrical double layer capacitor using a nonaqueous electrolyte, The electrical double layer capacitor from which withstand voltage is set to about 4 v is proposed by considering it as the electrode which makes a subject the carbonaceous material which carried out occlusion of the lithium to occlusion and the carbon material from which it can secede beforehand with the chemical method or the electrochemical technique where lithium is ionized for a negative electrode. Two kinds of electrodes are used for this capacitor, and adsorption or the ion which carries out occlusion is limited, respectively. That is, an anode is a polarizable electrode, and an anion is adsorbed and is desorbed, and a negative electrode is a nonpolarizable electrode and can carry out occlusion and desorption only of the lithium ion. since the potential by the side of the negative electrode of this capacitor serves as potential regions (0.05V - 0.20V pair Li/Li⁺) near metal lithium -- before charge -- already -- between an anode (polarizable electrode) and negative electrodes -- about -- the potential difference of 3V exists. Therefore, when it charges to near the decomposition voltage of an electrolysis solution, the potential difference of positive and negative poles is set to 4.3V, and this potential difference serves as withstand voltage (about 4V) of this capacitor. Since a negative electrode is a nonpolarizable electrode, the electric capacity C (F) per cell becomes twice [about] the capacitor which used the polarizable electrode for the conventional two poles.

[0005]

[The issue which is going to solve an invention] However, the method of JP,8-107048,A was insufficient to the endurance at the time of high-energy-density-izing and high voltage impression, and charge-and-discharge cycle durability, although withstand voltage was high. Although the electric capacity C [F] at the time of computing the above-mentioned energy density ($E=1/2 \cdot C \cdot V^2$) becomes twice [about] at the time of using a polarizable electrode for two poles, the voltage V which can be impressed corresponds to the electrical change charge before (about 3V pair Li/Li⁺) of an anode, and after charge (about 4.3V pair Li/Li⁺) -- about -- since it is set to 1.3V, it becomes 1/2 or less [in the case of the capacitor which used the polarizable electrode for two poles]. Therefore, although based also on the potential of discharge of a capacitor, in the capacitor of JP,8-107048,A, the energy density becomes equivalent or less than it from the case of the capacitor which used the polarizable electrode for the conventional two poles.

[0006]Although it is possible to also make an energy density increase by discharging below to the rest potential (about 3V) of an anode, the capacitor of JP,8-107048,A, Since

it will work as a cell and an oxidation-reduction reaction follows rather than working as a capacitor, there is a problem in endurance, discharge current density, etc., and it is not desirable at below the rest potential of an anode. That is, in the case of the electrical double layer capacitor to which the anode used the polarizable electrode and negative electrode which make activated carbon a subject as the nonpolarizable electrode using occlusion, the carbon material from which it can secede, etc. where lithium is ionized, it is preferred to increase the voltage V which can be impressed.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Then, in an electrical double layer capacitor using a nonaqueous electrolyte as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should examine the above-mentioned technical problem, By making the voltage V which can be impressed increase to a positive electrode body using what has rest potential lower than the usual carbonaceous material (about 3V pair Li/Li^+) in inside of this electrolysis solution, it found out that an electrical double layer capacitor excellent in high energy density and endurance was obtained, and this invention was reached. Namely, withstand voltage is about 4v and the purpose of this invention is excellent in endurance and charge-and-discharge endurance at the time of high voltage impression, And are an electrical double layer capacitor with a large energy density in providing, and this purpose, An anode in an electrical double layer capacitor using a nonaqueous electrolyte rest potential in inside of this electrolysis solution, When Li/Li^+ is made into a counter electrode, it is a polarizable electrode which consists of a carbonaceous material which is less than more than 0.5V2.6V, It is easily attained by considering it as at least one or more substances in which an alloy and a lithium ion in which a negative electrode contains metal lithium and lithium are chosen from a substance which carried out occlusion of the lithium ion to occlusion and a substance from which it can be desorbed beforehand reversibly.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. When, as for the greatest feature of this invention, the rest potential in the inside of this electrolysis solution makes Li/Li^+ a counter electrode in an anode, It is a polarizable electrode which consists of a carbonaceous material which is less than more than 0.5V2.6V, By considering it as at least one or more substances in which the alloy and lithium ion in which a negative electrode contains metal lithium and lithium are chosen from the substance which carried out occlusion of the lithium ion to occlusion and the substance from which it can be desorbed beforehand reversibly, An energy density, the endurance at the time of high voltage impression, and charge-and-discharge endurance are at the point improved substantially.

[0009] In the electrical double layer capacitor for which this invention specifically used the nonaqueous electrolyte, An anode is a polarizable electrode which consists of a carbonaceous material which is less than more than 0.5V2.6V when the rest potential in the inside of this electrolysis solution makes Li/Li^+ a counter electrode, and the carbonaceous material makes activated carbon a subject preferably. As a method of lowering the rest potential in this electrolysis solution of the carbonaceous material of an anode, it is good in this electrode body to make an alkaline metal, alkaline-earth metals, or rare earth metals, such as lithium, contain. At least one or more substances in which the alloy and lithium ion containing lithium, such as metal lithium, a lithium aluminum

alloy, and a Wood metal containing lithium, are chosen from the substance which carried out occlusion of the lithium ion to occlusion and the substance from which it can be desorbed beforehand reversibly are used for a negative electrode. In particular, a lithium ion is reversibly preferred for carbonaceous materials, such as black lead, a resinous coal ghost, and a pitch coal ghost, as occlusion and a substance from which it can be desorbed. The thing containing lithium salt is used for the nonaqueous electrolyte used for this capacitor.

[0010] When the voltage of 4.3V is impressed to a capacitor, for example by adjusting the rest potential before charge of an anode to 0.5V-2.6V (pair Li/Li^+), the above-mentioned voltage V which can be impressed. It becomes the 1.7V - 2.8V neighborhood, and since it increases from the case (about 1.3V) where rest potential is not adjusted, the energy density increases substantially. That is, since an energy density is proportional to the square of the voltage which can be impressed (1.7), it can be made into $2/(1.3)^2 \times 4.6$ time from $2/(1.3)^2 \times 1.7$ time (2.6). By lowering the potential after charge of an anode for a while, and making it into the 4.0 - 4.2V neighborhood from the decomposition potential (4.3V - 4.5V pair Li/Li^+) of an electrolysis solution, Although an energy density falls a little, the endurance and charge-and-discharge endurance at the time of the high voltage impression by decomposition control of an electrolysis solution are substantially improvable.

[0011] Measurement of the rest potential of the carbonaceous electrodes of the anode in this invention is performed using the usual electrochemical technique. It is silver actually a potential standard [like the standard hydrogen electrode in solution] whose potential measurement in a non-drainage system is, although it does not define strictly. - Generally it is widely carried out using electrodes, such as a silver silver chloride electrode, a platinum electrode, and a lithium electrode. Also in this invention, it is measurable with the same method.

[0012] Only by the carbonaceous material used for the polarizable electrode object of the anode used by this invention, since rest potential does not become a range not more than more than 0.5V-2.6V (pair Li/Li^+), a certain regulation is needed. Although the technique in particular of adjusting the rest potential of carbonaceous electrodes to less than more than 0.5V-2.6V (pair Li/Li^+) is not limited, It is preferred to add at least one or more substances chosen from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth metal to an electrode body with an electrochemical technique, a chemical method, physical means, etc. For example, when lithium is chosen from an alkaline metal as one of the simple methods, In the electrochemical cell which comprises a lithium content electrode which consists of a substance containing metal lithium or lithium, an electrode which is mainly concerned with a carbonaceous material, a separator, and a nonaqueous electrolyte, Lithium can be easily introduced into carbonaceous electrodes by charging [a lithium content electrode and carbonaceous electrodes] a counter electrode and carbonaceous electrodes for a short circuit or a lithium content electrode as a working pole. Since the introduced lithium does not flow out when used as a capacitor, it can be used repeatedly. Especially as a substance containing lithium, although it does not limit. For example, black lead, the carbide of resin, the pitch coal ghost, coal tar carbide containing lithium, The alloy containing lithium, such as carbon, such as activated carbon, metal lithium, a lithium aluminum alloy, and a lithium Magnesium alloy, The compound between lithium metals, the manganic acid ghost containing lithium, a cobalt oxide, It is preferred to use

at least one or more substances chosen from cull KOGENAITO containing multiple oxides, such as a nickel oxide and a vanadium oxide, and lithium, such as a titanium sulfide, niobium selenide, and a molybdenum sulfide. As metal with **** potential, in addition to lithium, alkaline metals, such as sodium and potassium, The substance containing rare earth metals or these metal, such as alkaline-earth metals, such as calcium and magnesium, yttrium, and neodium, may be used as a substance which lowers rest potential like the case of lithium. If electrode potential is lowered too much and it is made less than [0.5V], the decomposition by the side of reduction of an electrolysis solution may take place, an energy density and endurance may fall, and it is not desirable. The lithium content in the carbonaceous electrodes which introduced lithium electrochemically and as for which more than 0.5 V adjusted rest potential to less than 2.6V (pair Li/Li⁺), Although it cannot generally say according to the crystal structure of carbonaceous, specific surface area, a surface disposition, etc., it is 0.01 % of the weight - 3 % of the weight, and a minute amount, and it may be said that the decomposition reaction of the electrolysis solution by existence of this lithium does not occur substantially.

[0013]In an anode, as for the carbonaceous before adjusting rest potential, in order to use an electrical double layer capacitor as large scale, it is preferred to use activated carbon. Since bulk density will fall and an energy density will fall if the specific surface area of activated carbon is too large, 300-3000 m²/g of the specific surface area determined with the BET adsorption method by a nitrogen absorption method is 300-2300m²/g desirable still more preferably. as the raw material of activated carbon -- the wood of a vegetable system, and ** -- deep -- **, coconut husks, and pulping waste liquor. Coal of a fossil fuel system, petroleum heavy oil or the coal that carried out the pyrolysis of them, and a petroleum system pitch, Petroleum coke, carbon aerogel, the textiles that carried out spinning of the tar pitch, synthetic macromolecule, phenol resin, furan resin, polyvinyl chloride resin, polyvinylidene chloride resin, polyimide resin, polyamide resin, a liquid crystal polymer, a plastic waste, a waste tire, etc. are variety multiple use. After carbonizing these raw materials, although activation is carried out, an aktivationsmethode is divided roughly into gas activation and chemical activation. A gas activation method is also called physical activation to chemical activation being chemical activation, the catalytic reaction of the carbonized raw material is carried out to the oxidizing gas of a steam, carbon dioxide, oxygen, and others, etc. at an elevated temperature, and activated carbon is obtained. A chemical activation method is a method of making activation medicine ****(ing) uniformly in a raw material, heating in an inert gas atmosphere, and obtaining activated carbon by drying of medicine, and oxidation reaction. As a medicine used, there are zinc chloride, phosphoric acid, sodium phosphate, a calcium chloride, a potassium sulfide, a potassium hydrate, sodium hydroxide, potassium carbonate, sodium carbonate, sodium sulfate, potassium sulfate, calcium carbonate, etc. Although several kinds were raised above about the process of activated carbon, it does not ask in particular. Although the shape of activated carbon has various kinds of shape, such as crushing, a granulation, granulation, textiles, felt, textiles, and a sheet shaped, all can be used for this invention. The activated carbon obtained by the chemical activation using KOH among these activated carbon has especially preferred capacity from being in a large tendency compared with a steam activation article. In the case of the carbonaceous using KOH acquired by carrying out chemical activation, there are some which show

specific surface area smaller than $300 \text{ m}^2/\text{g}$ by the raw material kind in front of activation and activation conditions, but since what shows among these comparatively high electric capacity exists, these can also be used as a positive electrode material.

[0014]500-2500 ** of activated carbon after activation treatment is preferably heat-treated at 700-1500 ** under inert atmospheres, such as nitrogen, argon, helium, and a xenon, carbonaceous crystallinity may be developed and electron conductivity may be made to remove an unnecessary surface functional group or to increase. In the case of granular activated carbon, 30 micrometers or less of mean particle diameter are preferred in respect of improvement in the bulk density of an electrode, and reduction of internal resistance.

[0015]The polarizable electrode which makes a carbonaceous material a subject comprises a carbonaceous material, and a conducting agent and a binder substance. A polarizable electrode can be fabricated by the method known conventionally. For example, after adding and mixing polytetrafluoroethylene, it is obtained by the mixture of a carbonaceous material and acetylene black by carrying out press forming to it. After mixing and molding a carbonaceous material and binder substances, such as a pitch, tar, and phenol resin, it heat-treats under an inert atmosphere and a sintered compact is obtained. It is also possible to sinter only activated carbon and to consider it as a polarizable electrode not using a conducting agent and a binder. Electrodes may be any of a thin coating film, a sheet shaped or tabular Plastic solid, and the tabular Plastic solid that consists of composites further.

[0016]As a conducting agent used for a polarizable electrode, carbon black, such as acetylene black and Ketchen black, At least a kind of conducting agent chosen from the group which consists of metallic fibers, such as natural graphite, thermal expansion graphite, carbon fiber, ruthenium oxide, titanium oxide, aluminum, and nickel, is preferred. When acetylene black and especially Ketchen black are preferred, for example, a carbonaceous material is activated carbon, at the point whose conductivity improves effectively in a small quantity the loadings with activated carbon, since the rate of activated carbon will decrease and capacity will decrease, if too large, although it changes with bulk density of activated carbon -- the weight of activated carbon -- it is especially [about 10 to 30% of] desirable 5 to 50%.

[0017]As a binder substance, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, It is preferred to use at least one or more kinds in carboxymethyl cellulose, fluoro olefine copolymer crosslinked polymer, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyimide, a petroleum pitch, a coal pitch, and phenol resin. Although a charge collector should be electrochemically and chemically corrosion-resistant just and it does not limit in particular, there are stainless steel, aluminum, titanium, and tantalum in an anode, and stainless steel, nickel, copper, etc. are suitably used with a negative electrode, for example.

[0018]An electrolysis solution is used as a nonaqueous electrolyte, and the electrolyte of an electrolysis solution uses lithium salt whose cation is a lithium ion. Lithium salt, LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, etc. are illustrated, In particular, LiBF_4 from the point of electric conductivity and stability, LiClO_4 , LiPF_6 , and LiSbF_6 are preferred as lithium salt. L. is preferred in 0.3-2.7 mol /, by the concentration of 0.7 mol/l. or more, electric high conductivity is obtained especially, and the concentration in

the nonaqueous electrolyte of these lithium salt is preferred so that the characteristic of an electrical double layer capacitor can be pulled out enough. Although the solvent in particular of a nonaqueous electrolyte is not limited, propylene carbonate, Ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, 1 chosen from methylethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, methyl sulfolane, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, N-methyl oxazolidinone, dimethyl sulfoxide, and trimethyl sulfoxide The organic solvent which consists beyond of a kind is preferred. From a point to the propylene carbonate which is electrochemical and is excellent in chemical stability and electrical conductivity. One or more kinds of especially organic solvents chosen from ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, methyl sulfolane, and gamma-butyrolactone are preferred. As for the moisture in a nonaqueous electrolyte, 200 ppm or less and 50 more ppm or less are preferred so that high withstand voltage may be obtained.

[0019]The charges of a principal member of a negative electrode should just be occlusion (deposit) and a substance from which it is desorbed reversibly about a lithium ion, Metal lithium from the point which shows **** potential, a lithium aluminum alloy, At least one or more substances chosen from the alloy containing lithium, such as a lithium Magnesium alloy and a Wood metal, and the substance in which the lithium ion carried out occlusion of the lithium ion to occlusion and the substance from which it can be desorbed beforehand reversibly are used. Inorganic substances, such as a carbonaceous material or titanium disulfide, and molybdenum disulfide, have a reversibly preferred lithium ion from the point of electrochemical stability and conductivity as occlusion and a substance from which it can be desorbed. In particular, on a lithium ion reversible target, like lithium alloys, such as metal lithium and a lithium aluminum alloy, since a lithium ion does not deposit in a surface of metal at the time of occlusion (dendrite generation), occlusion and the carbonaceous material from which it can be desorbed are excellent in a cycle characteristic, and preferred.

[0020]A lithium ion reversibly as occlusion and a carbonaceous material from which it can be desorbed, Coal and petroleum system pitch coke, the textiles that carried out spinning of the tar pitch, Carbon aerogel, synthetic macromolecule, phenol resin, furan resin, polyvinyl chloride resin, Polyvinylidene chloride resin, polyimide resin, polyamide resin, a liquid crystal polymer, wood and ** -- the thermally treated material, natural graphite, the artificial graphite, the meso carbon black lead ghost, and graphitization microfilament under the inert atmosphere of **, coconut husks, pulping waste liquor, a coffee residue, a plastic waste, a waste tire, an easily-graphitized-carbon raw material, etc. can be used deeply. Not less than 99% of the purity of these carbonaceous materials is desirable. Metal or metallic oxides, such as tin oxide, metal tin, aluminum, and ruthenium oxide, may be added to this carbonaceous material, and the efficiency of conductivity, and the occlusion and desorption of lithium may be raised.

[0021]At 800 ** - 1500 ** of coal and petroleum system pitch coke of these carbonaceous materials, thermally treated material, The thermally treated material in 800 ** - 1300 ** of phenol resin and furan resin, the graphitization thing in 2300 ** - 3000 ** of meso carbon, an artificial graphite, and natural graphite have a greatly preferred occlusion amount of a lithium ion. A meso carbon black lead ghost and an artificial graphite run in the charge and discharge of a negative electrode especially in a field (0.05V - 0.20 V pair Li/Li) very **** in negative-electrode potential, and since an

electrical change becomes flat, as for it, withstand voltage is stabilized and it is especially preferred. Spacing d_{002} which a meso carbon black lead ghost and an artificial graphite have the developed crystallinity, and is measured by an X diffraction is below 0.337 nm, and the size L_c of a crystal grain child's c shaft orientations is not less than 20 nm.

[0022]As for occlusion and the carbonaceous material from which it can be desorbed, a lithium ion uses reversibly the powder whose mean particle diameter is 3-40 micrometers. About this carbonaceous powder, they are binder substances, such as polyvinylidene fluoride, 0.5 It adds 10% of the weight from weight %, and a negative electrode with small internal resistance is obtained mixing and by molding. Although the method to which a lithium ion carries out occlusion of the lithium beforehand reversibly to occlusion and the carbonaceous material from which it can be desorbed does not ask any of an electrochemical technique or a chemical method, there are the following methods, for example. A working pole and metal lithium are charged for the electrode which molded this carbonaceous material into the electrolysis solution containing lithium salt as a counter electrode, or occlusion of the lithium ion is electrochemically carried out by short-circuiting carbonaceous electrodes and metal lithium to these carbonaceous electrodes. After adding lithium aluminum alloy powder or lithium powder to the method and carbonaceous electrodes which are immersed into a nonaqueous electrolyte and warmed as other lithium ion occlusion methods after sticking lithium foil on these carbonaceous electrodes, there is molding etc., but. It is desirable from the ability for the method of carrying out occlusion of the lithium ion electrochemically to the above-mentioned carbonaceous electrodes to carry out occlusion of the lithium ion to carbonaceous in a short time, and control an occlusion amount arbitrarily compared with other methods. The negative-electrode potential of an electrical double layer capacitor advances by 0.05V-0.20V (pair Li/Li) at the time of charge and discharge, and it is obtained by high withstand voltage being stabilized as an electrical change is flat, and is desirable. Therefore, at the time of the charge and discharge of a capacitor, it is necessary to carry out occlusion of the lithium ion to carbonaceous electrodes so that **** potential and a flat electrical change may be shown. The amount of lithium ions which can carry out occlusion of the negative electrode is equivalent to addition quantity of electricity [coulomb] when discharge charge is carried out with the current density below 0.001 A/cm².

[0023]the occlusion amount of the lithium ion per unit weight of the carbonaceous material used for the negative electrode of this invention -- a [coulomb/g]. the occlusion amount of the greatest lithium ion to which a deposit of metal lithium per unit weight of this carbonaceous material does not take place -- b [coulomb/g]. It is c [coulomb] about the unipolar electric capacity [F] of an anode, and quantity of electricity which is a product of potential difference [V] after charge and discharge. When the amount of lithium ions which carried out occlusion beforehand into the electrode body of a negative electrode is set to d [coulomb], As for or more 0.20 0.99 or less and ratio c/d, 0.70 or less [0.10 or more] are [ratio a/b] preferred. Ratio a/b may become unstable [the electrical change of the negative electrode at the time of charge and discharge] by less than 0.20, the withstand voltage of an electrical double layer capacitor may not be stabilized, and it is not desirable. If ratio c/d becomes small and its energy density of an electrical double layer capacitor is larger than 0.70 undesirably at less than 0.10, rapid charge and discharge become difficult, a cycle characteristic falls, and it is not desirable.

[0024]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by the following examples although a concrete example explains this invention.

[Work example 1] the phenol resin system activated carbon powder (specific surface area $1920\text{m}^2/\text{g}$.) produced by carrying out KOH activation treatment After kneading the mixture which consists of 80 % of the weight of mean particle diameter of 8 micrometers, 10 % of the weight of acetylene black, and 10 % of the weight of polytetrafluoroethylenes, application-of-pressure molding was carried out by the pressure of $50\text{kgf}/\text{cm}^2$, and the disc-like molding body (10 mm in diameter and 0.5 mm in thickness) was obtained. This molding body was dried at 300 °C among the vacuum of 0.1 or less torr for 3 hours, it was considered as the electrode body of the anode, and this was pasted up on the central part of the inner bottom of the coin cell made from the stainless steel 316L. Next, the sheet of 0.1-mm-thick metal lithium was pierced in a circle 10 mm in diameter, and this was made into the negative electrode. After putting the separator made from polyethylene between the anode and negative electrode which were produced and making two poles counter, the solution of ethylene carbonate containing LiBF_4 with a concentration of 1.2 mol/l. and propylene carbonate (volume ratio 7:3) was impregnated all over two poles. Then, caulking obturation of the coin cell was carried out using the insulating gasket made from polypropylene, and the top cover of the coin cell made from stainless steel 304. With the lead, it connected for 10 minutes and the anode and negative electrode of the coin cell which were obtained were short-circuited. Then, the voltmeter was connected and measured between the anode (activated carbon electrode) and the negative electrode (metal lithium). The rest potential of the anode was 2.11V (pair Li/Li^+). The electric capacity for which it was discharged and asked to 2.10V by 1.16-mA constant current after impressing the voltage of 4.3 V to the obtained electrical double layer capacitor under a room temperature for 1 hour was 3.68F, and the energy density was 8.9J. In the following examples and comparative examples, unipolar capacity of an anode used for the calculation of quantity of electricity q [coulomb] which is the unipolar electric capacity [F] of an anode and a product of potential difference [V] after charge and discharge is set to 3.68 [F]. As for a gasket and 4, in drawing 1, the case of the container made from stainless steel and 2 are [a negative electrode and 6] the top covers of a stainless steel container a separator and 5 an anode and 3 1.

[0025]

[Work example 2] The same electrical double layer capacitor as Example 1 was constituted except having connected for 1 hour and having short-circuited the anode and negative electrode of the coin cell with the lead. The rest potential of the anode was 1.62V (pair Li/Li^+). The electric capacity for which it was discharged and asked to 1.60V by 1.16-mA constant current after impressing the voltage of 4.3 V to the obtained electrical double layer capacitor under a room temperature for 1 hour was 3.40F, and the energy density was 12.4J.

[0026]

[Work example 3] The same electrical double layer capacitor as Example 1 was constituted except having used the electrode which makes a subject the artificial graphite which carried out occlusion of the lithium ion to the negative electrode, and not performing the short circuit between anode-negative electrodes. Below, the manufacturing method of a negative electrode is described. Artificial-graphite powder

whose occlusion amount b of the greatest lithium ion to which a deposit of metal lithium per unit weight does not take place is about 1300 [a coulomb/g] as a charge of a principal member of a negative electrode (SFG-15 by TIMCAL and 99.9% of purity) After carrying out weight addition of the N-methyl pyrrolidone 3 times to the mixture which becomes 90 % of the weight of 6-micrometer mean particle diameter from 10 % of the weight of polyvinylidene fluorides, the slurry which obtained this by fully kneading it in the mortar was applied on the foil of the stainless steel 316L. After drying this at 150 °C for 2 hours, it moved to the glove box of argon atmosphere, and this coating film was pierced in a disk 13 mm in diameter. The thickness of the black lead coating film except the thickness of stainless steel foil was abbreviation 100 μm , and the weight of the artificial-graphite powder in this black lead coating film disk was 17 mg. After making the separator made from polyethylene put and counter between metal lithium about 0.5 mm thick at a black lead coating film disk and 13 mm in diameter in a glove box, the stainless plate was stuck to the outside of a black lead coating film disk and metal lithium by pressure as a charge collector. It put with the Teflon board which has four boltholes of two 5-mm thickness from the outside most, and the open cell was assembled so that the electrode of a charge collector, a separator, and positive and negative poles might often contact. The solution of the ethylene carbonate which contains LiBF_4 with a concentration of 1.2 mol/l. in this open cell, and propylene carbonate (volume ratio 7:3) was impregnated. Next, the black lead coating film electrode was used as the negative electrode, and 0.66-mA of constant current was energized by using a lithium foil electrode as an anode for 7.5 hours. The potential of the black lead coating film electrode after energization was 0.05V (pair Li/Li^+). Ratio b/a was 0.81. The open cell was decomposed after energization and the black lead coating film disk was removed from the charge collector.

[0027]Next, it decomposed in the glove box under argon atmosphere, and only the activated carbon electrode took out the coin cell which set to 2.10V rest potential of the anode produced completely like claim 1. The taken-out activated carbon electrode is installed in the inner bottom of the coin cell made from the stainless steel 316L, After putting the separator made from polyethylene and making two poles counter between the above-mentioned black lead spreading disc electrodes, the solution of ethylene carbonate containing LiBF_4 with a concentration of 1.2 mol/l. and propylene carbonate (volume ratio 7:3) was impregnated all over two poles. Then, caulking obturation of the coin cell was carried out using the insulating gasket made from polypropylene, and the top cover of the coin cell made from stainless steel 304. The electric capacity for which it was discharged and asked to 2.10V by 1.16-mA constant current after impressing the voltage of 4.3 V to the obtained electrical double layer capacitor under a room temperature for 1 hour was 3.71F, and the energy density was 9.0J. Ratio c/d was 0.46. Next, in order to evaluate the long term reliability of the electrical double layer capacitor under voltage impressing conditions, it is the voltage of 4.3V in a 45 °C thermostat about this capacitor 500 The rate of change in the energy density after carrying out time impression was - 35%.

[0028]

[Work example 4]The same electrical double layer capacitor as Example 3 was constituted except having impressed the voltage of 4.0 V under the room temperature for 1 hour. The electric capacity discharged and calculated to 2.10V by 1.16-mA constant

current was 3.74F, and the energy density was 6.8J. Ratio c/d was 0.40. In a 45 °C thermostat, it is the voltage of 4.0 V 500 The rate of change in the energy density after carrying out time impression was -15%.

[0029]

[Comparative example 1] in Example 1 -- the anode of a coin cell, and a negative electrode -- simplistic -- the same electrical double layer capacitor as Example 1 was constituted except not adjusting rest potential of the anode to twist. The rest potential of the anode was 3.05V (pair Li/Li⁺). The electric capacity for which it was discharged and asked to 3.00V by 1.16-mA constant current after impressing the voltage of 4.3 V to the obtained electrical double layer capacitor under a room temperature for 1 hour was 3.60F, and the energy density was 3.0J. The rate of change in the energy density after impressing the voltage of 4.3 V in a 45 °C thermostat for 500 hours was -40%.

[0030]

[Comparative example 2] In Example 3, the same electrical double layer capacitor as Example 3 was constituted except not having performed occlusion processing of the lithium ion to the black lead coating film electrode in the inside of an open cell (ratio a/b is 0). Although the voltage of 4.0 V was impressed to this electrical double layer capacitor under the room temperature, voltage began to descend about 5 minutes afterward, and fixed voltage was not able to be held. Then, fixed voltage was not able to be held, although the same electrical double layer capacitor was produced and 3.8 V was impressed under the room temperature. Since disassembly of the electrolysis solution arose, this is considered. The coin cell had also swollen.

[0031]

[Comparative example 3] After producing the same electrical double layer capacitor as the comparative example 2 and impressing the voltage of 3.5 V under a room temperature for 1 hour, the electric capacity discharged and calculated to 2.10V by 1.16-mA constant current was 1.69F, and the energy density was 1.7J.

[Comparative example 4] Like the method of molding a positive electrode which showed the phenol resin system activated carbon powder (specific surface area 1920m²/g, mean-particle-diameter 8 μm) produced by carrying out KOH activation treatment by claim 1, two activated carbon molding bodies are produced and it is this at inside of vacuum of 0.1 or less torr, and 300 °C 3 Time desiccation was carried out. The obtained molding body of two sheets was used as the electrode of positive and negative poles, and two poles were impregnated in the propylene carbonate solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate of 1.0-mol [l.] concentration, and the same coin cell as claim 1 was assembled. The electric capacity for which it was discharged and asked to 0.5 V by 1.16-mA constant current under the room temperature after impressing the voltage of 2.8 V to the obtained electrical double layer capacitor for 1 hour was 1.78F, and the energy density was 4.7J.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297578

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 0 1 B 31/00

C 0 1 B 31/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-98701

(22) 出願日 平成10年(1998)4月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 平原 聡

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシター

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、かつ繰り返し安定性に優れた電気二重層キャパシターを提供する。

【解決手段】 非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極とした場合、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質からなることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極として、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質からなることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項2】 非水系電解液がリチウム塩を0.3～2.7モル/リットル含むものである請求項1記載の電気二重層キャパシター。

【請求項3】 正極の分極性電極体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる一つ以上の物質を含有することにより、自然電位が調整されている請求項1又は2のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項4】 正極の分極性電極体にリチウムを含有することにより自然電位が調整されている請求項1又は2のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項5】 該リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質が、炭素質物質である請求項1乃至4のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項6】 負極に用いるリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質中のリチウムイオンの吸蔵量を a [クーロン/g]、該物質の最大のリチウムイオンの吸蔵量を b [クーロン/g]、正極の単極の静電容量 $[F]$ と充放電後の電位差 $[V]$ との積である電氣量を c [クーロン/g]、及び負極の電極体中に予め吸蔵したリチウムイオン量を d [クーロン]とすると、比率 a/b は、0.20以上0.99以下、かつ比率 c/d は、0.10以上0.70以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項7】 正極で用いられる炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項8】 正極で用いられる活性炭が、炭素質物質を KOH 溶融塩中で加熱処理して得られたものであることを特徴とする請求項7記載の電気二重層キャパシター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐電圧とエネルギー密度が大きく、耐久性に優れた電気二重層キャパシターに関する。

【0002】

【従来の技術】大電流で充放電できる電気二重層キャパシターは、電気自動車、補助電源等の用途に有望であ

る。そのために、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能であり、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターの実現が望まれている。キャパシターのセルに蓄積されるエネルギーは、 $1/2 \cdot C \cdot V^2$ で算出され、 C はセル当たりの静電容量 $[F]$ 、 V はセルに印加可能な電圧 $[V]$ である。印加可能電圧 V は、その値の二乗がエネルギーに反映されるため、エネルギー密度の向上にはキャパシターに印加する電圧(耐電圧)を上げるの効率的であるが、大きな電圧では電解液の分解が起こることにより、内部抵抗の増加、静電容量の短時間での低下という問題があった。また、電気二重層キャパシターではその耐電圧が2.5Vにあるのが現状であり、電気二重層キャパシターをメモリーバックアップ電源として使用する際、半導体回路の駆動電圧は約3.3Vであるため、単セルを複数個直列に連結して使用しなければならず、単セル当たりの耐電圧を大きくすることが強く望まれていた。

【0003】これまでに、正極及び負極の両方に活性炭を主体とする分極性電極を使用する非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正負側の電極、セパレータ、電解液、容器等を詳細に検討して単セル当たりの耐電圧の増加させることが試みられている。例えば、フェノール樹脂、石油コークス等を KOH 賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理して耐久性を向上させる方法や、原料を選定した結果、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂の場合に耐久性がわずかに向上したこと(特開平8-162375号公報)、キャパシターの集電体に多孔質アルミニウムを用いて耐久性向上を図る手法(特開平8-339941号公報)、特開平9-205041号公報では、電解液に2-メチルスルホランを溶媒の主体とする電解液を用いた耐電圧の向上、特開平9-23219号公報では、活性炭粉末を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせたものを正極としたキャパシター等が提案されているが、これらの電気二重層キャパシター耐電圧は2.5～3.3V程度であり不十分であった。

【0004】一方、耐電圧を3.5V以上にする手法として、特開平8-107048号公報では、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が活性炭を主体とする分極性電極、負極をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的手法または電気化学的手法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極とすることにより、耐電圧が約4Vとなる電気二重層キャパシターが提案されている。該キャパシターには2種類の電極が使用されており、それぞれ吸着または吸蔵するイオンが限定されている。すなわち、正極は分極性電極であり、アニオンを吸着、脱着し、負極は非分極性電極であり、リチウムイオンのみを吸蔵、脱離できる。該キャパシターの負極側の電位は金

属リチウムに近い電位領域(0.05V~0.20V対 Li/Li^+)となるため、充電前にすでに正極(分極性電極)と負極の間には、約3Vの電位差が存在する。したがって、電解液の分解電圧付近まで充電した場合、正負極の電位差は4.3Vとなり、この電位差が該キャパシターの耐電圧(約4V)となる。また、負極が非分極性電極であるためセル当たりの静電容量C(F)は、従来の両極に分極性電極を用いたキャパシターの約2倍となる。

【0005】

【発明を解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-107048号公報の方法では、耐電圧は高いものの、高エネルギー密度化、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に対しては不十分なものであった。前述のエネルギー密度($E=1/2 \cdot C \cdot V^2$)を算出する際の、静電容量C[F]は、両極に分極性電極を用いた場合の約2倍となるが、印加可能電圧Vは、正極の充電前(約3V対 Li/Li^+)と充電後(約4.3V対 Li/Li^+)の電位変化に該当し、約1.3Vとなるため両極に分極性電極を用いたキャパシターの場合の1/2以下となる。従って、キャパシターの放電の電位にもよるが、特開平8-107048号公報のキャパシターでは、従来の両極に分極性電極を用いたキャパシターの場合より、そのエネルギー密度は同等またはそれ以下になる。

【0006】また、特開平8-107048号公報のキャパシターは、正極の自然電位(約3V)以下まで放電することによりエネルギー密度を増加させることも可能であるが、正極の自然電位以下ではキャパシタとして働くというよりは電池として働くことになり、酸化還元反応が伴うため、耐久性、放電電流密度等に問題があり好ましくない。すなわち、正極が活性炭を主体とする分極性電極、負極をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、脱離する炭素材料等を用いた非分極性電極とした電気二重層キャパシターの場合、印加可能電圧Vを増加することが好ましい。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の課題を検討すべく鋭意検討した結果、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極電極体に、該電解液中での自然電位が通常の炭素質物質(約3V対 Li/Li^+)より低いものを用いて印加可能電圧Vを増加させることにより、高エネルギー密度かつ耐久性に優れた電気二重層キャパシターが得られることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、耐電圧が約4Vで、高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性に優れ、かつエネルギー密度の大きい電気二重層キャパシターを提供することであり、かかる目的は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極とした場合、0.5V以上2.6V以下である炭素質物

質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質とすることにより容易に達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、正極が、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極とした場合、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質とすることにより、エネルギー密度、かつ、高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性が大幅に改善する点にある。

【0009】具体的には、本発明は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極とした場合、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、その炭素質物質は、好ましくは活性炭を主体とするものである。正極の炭素質物質の該電解液中の自然電位を下げる方法としては、該電極体中にリチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属を含有させるとよい。また、負極は、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウムを含有したウッド合金等のリチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いる。特に、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質として、黒鉛、樹脂炭化物、ピッチ炭化物等の炭素質物質が好適である。また、該キャパシターに使用される非水系電解液にはリチウム塩を含むものを用いる。

【0010】正極の充電前の自然電位を0.5V~2.6V(対 Li/Li^+)に調節することにより、例えば、キャパシターに4.3Vの電圧を印加すると、前述の印加可能電圧Vは、1.7V~2.8V付近となり、自然電位を調節しない場合(約1.3V)より増加するため、そのエネルギー密度は大幅に増大する。すなわちエネルギー密度は印加可能電圧の2乗に比例するので $(1.7)^2/(1.3)^2 \approx 1.7$ 倍から $(2.6)^2/(1.3)^2 \approx 4.6$ 倍とすることができる。また、正極の充電後の電位を電解液の分解電位(4.3V~4.5V 対 Li/Li^+)より少しさげ、4.0~4.2V付近にすることにより、エネルギー密度は若干低下するものの、電解液の分解抑制による高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性を大幅に改善することができる。

【0011】本発明における正極の炭素質電極の自然電

位の測定は、通常の電気化学的手法を用いて行われる。非水系での電位測定は、水溶液での標準水素電極のような電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われている。本発明においても同様な方法で測定可能である。

【0012】本発明で用いる正極の分極性電極体に使用される炭素質物質だけでは、自然電位が0.5V以上2.6V以下(対 Li/Li^+)の範囲にならないため、何らかの調節が必要となる。炭素質電極の自然電位を0.5V以上2.6V以下(対 Li/Li^+)に調節する手法は特に限定するものではないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を、電気化学的手法、化学的手法、物理的手法等により電極体に添加することが好ましい。例えば、簡便な方法の一つとして、アルカリ金属からリチウムを選んだ場合、金属リチウムまたはリチウムを含む物質からなるリチウム含有電極、炭素質物質を主とする電極、セパレータ及び非水系電解液で構成される電気化学セルにおいて、リチウム含有電極と炭素質電極を短絡またはリチウム含有電極を対極、炭素質電極を作用極として充電することにより炭素質電極中にリチウムを導入することができる。導入されたりチウム等はキャパシタとして用いられている場合には流出していかないので何回もくり返し使用できる。リチウムを含む物質としては、特に限定するものではないが、例えば、リチウムを含む黒鉛、樹脂の炭化物、ピッチ炭化物、コールタール炭化物、活性炭等の炭素、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金等のリチウムを含む合金、リチウム金属間化合物、リチウムを含むマンガン酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、バナジウム酸化物等の複合酸化物、リチウムを含む硫化チタン、セレン化ニオブ、硫化モリブデン等のカルコゲナイトから選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いることが好ましい。単な電位をもつ金属として、リチウム以外に、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、イットリウム、ネオジウム等の希土類金属または、これらの金属を含む物質をリチウムの場合と同様に自然電位を下げる物質として用いてもよい。電極電位を下げすぎて0.5V未満にすると、電解液の還元側での分解が起こる場合があり、エネルギー密度及び耐久性が低下する場合があり好ましくない。リチウムを電気化学的に導入して自然電位を0.5V以上2.6V以下(対 Li/Li^+)に調節した炭素質電極中のリチウム含有量は、炭素質の結晶構造、比表面積、表面性状等により一概には言えないが、0.01重量%~3重量%と微量であり、このリチウムの存在による電解液の分解反応等は実質的に起こらないといつてよい。

【0013】正極において、自然電位を調節する前の炭

素質は、電気二重層キャパシターを大容量とするために活性炭を用いるのが好ましい。活性炭の比表面積は大きすぎると嵩密度が低下してエネルギー密度が低下するので、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積は、300~3000 m^2/g が好ましく、さらに好ましくは300~2300 m^2/g である。活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用である。これらの原料を炭化後、賦活するが、賦活法は、ガス賦活と薬品賦活に大別される。ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭が得られる。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。活性炭の製法に関しては、上記に各種あげたが、特に問わない。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。また、KOHを用いた薬品賦活して得た炭素質の場合、賦活前の原料種、賦活条件により300 m^2/g より小さい比表面積を示すものもあるが、これらのうち比較的高い静電容量を示すものも存在するため、これらも正極材料として使用できる。

【0014】賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500~2500℃、好ましくは700~1500℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。粒状の活性炭の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30 μm 以下が好ましい。

【0015】炭素質物質を主体とする分極性電極は、炭素質物質、導電剤とバインダー物質から構成される。分極性電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、炭素質

物質とピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合・成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体が得られる。さらに、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0016】分極性電極に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、例えば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5〜50%、特には10〜30%程度が好ましい。

【0017】バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。

【0018】電解液は非水系電解液とされ、また、電解液の電解質はカチオンがリチウムイオンであるリチウム塩を用いる。リチウム塩は、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が例示され、特に、電気導電性と安定性という点から、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 及び LiSbF_6 がリチウム塩として好ましい。これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度は電気二重層キャパシタの特性が十分引き出せるように、0.3〜2.7モル/リットルが好ましく、特に、0.7モル/リットル以上の濃度では、高い電気導電性が得られて好ましい。また、非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的

安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。高い耐電圧が得られるように、非水系電解液中の水分は200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

【0019】負極の主材料は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵（析出）、脱離する物質であればよく、単な電位を示す点から、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、ウッド合金等のリチウムを含有する合金、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いる。リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質として、炭素質物質または二硫化チタン、二硫化モリブデン等の無機物が電気化学的安定性、導電性という点から好ましい。特に、リチウムイオン可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質は、金属リチウム及びリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金のように、リチウムイオンが吸蔵時に金属表面に析出（デンドライト生成）することがないため、サイクル特性に優れて好ましい。

【0020】リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質としては、石炭および石油系ピッチ・コークス、タールピッチを紡糸した繊維、カーボンアエロゲル、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、コーヒー残さ、プラスチック廃棄物、廃タイヤ、易黒鉛化炭素原料等の不活性雰囲気下での熱処理物、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボン黒鉛化物、及び黒鉛化微小繊維が使用できる。これらの炭素質物質の純度は99%以上が好ましい。また、酸化錫、金属錫、アルミニウム、酸化ルテニウム等の金属または金属酸化物を該炭素質物質に添加して、導電性及びリチウムの吸蔵・脱離の効率を向上させてもよい。

【0021】これらの炭素質物質のうち、石炭および石油系ピッチ・コークスの800℃〜1500℃で熱処理物、フェノール樹脂、フラン樹脂の800℃〜1300℃での熱処理物、メソカーボンの2300℃〜3000℃での黒鉛化物、人造黒鉛、及び天然黒鉛は、リチウムイオンの吸蔵量が大きく好ましい。特に、メソカーボン黒鉛化物及び人造黒鉛は、負極の充放電において、負極電位は、極めて単な領域（0.05V〜0.20V対Li/Li）で進行し、かつ電位変化は平坦となるため、耐電圧が安定し、特に好ましい。メソカーボン黒鉛化物及び人造黒鉛は、発達した結晶性を有し、X線回折で測定される面間隔 d_{002} は、0.337 nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が20 nm以上である。

【0022】リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質は平均粒子径が $3\sim 40\mu\text{m}$ の粉末を用いる。この炭素質粉末を、ポリフッ化ビニリデン等のバインダー物質を0.5重量%から10重量%添加して、混合・成型することにより、内部抵抗が小さい負極が得られる。リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質へ予めリチウムを吸蔵させる方法は電気化学的手法または化学的手法のいずれを問わないが、例えば、次のような方法がある。リチウム塩を含む電解液中に、該炭素質物質を成型した電極を作用極、金属リチウムを対極として充電する、または、炭素質電極と金属リチウムとを短絡することにより該炭素質電極へリチウムイオンが電気化学的に吸蔵される。他のリチウムイオン吸蔵方法として、該炭素質電極にリチウム箔を張り付けた後、非水系電解液中に浸漬して加温する方法、炭素質電極へリチウム-アルミニウム合金粉末またはリチウム粉末を添加した後、成型する等があるが、前述の、炭素質電極へ電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させる方法が、他の方法と比べて、リチウムイオンを炭素質へ短時間で吸蔵させることができ、かつ、吸蔵量を任意に制御できることから好ましい。電気二重層キャパシターの負極電位が、充放電時に、 $0.05\text{V}\sim 0.20\text{V}$ （対 Li/Li^+ ）で進行し、かつ電位変化が平坦であると、高い耐電圧が安定して得られて好ましい。従って、キャパシターの充放電時に、単な電位かつ平坦な電位変化を示すように、リチウムイオンを炭素質電極へ吸蔵させる必要がある。負極が吸蔵できるリチウムイオン量は、 $0.001\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度で放電充電した時の積算電気量〔クーロン〕に相当する。

【0023】本発明の負極に用いる炭素質物質の単位重量当たりのリチウムイオンの吸蔵量を a 〔クーロン/g〕、該炭素質物質の単位重量当たりの金属リチウムの析出が起こらない最大のリチウムイオンの吸蔵量を b 〔クーロン/g〕、正極の単極の静電容量〔F〕と充放電後の電位差〔V〕の積である電気量を c 〔クーロン〕、負極の電極体中に予め吸蔵したリチウムイオン量を d 〔クーロン〕としたとき、比率 a/b は、 0.20 以上 0.99 以下、比率 c/d は、 0.10 以上 0.70 以下が好ましい。比率 a/b が 0.20 未満では、充放電時の負極の電位変化が不安定となり電気二重層キャパシターの耐電圧が安定しない場合があり、好ましくない。また、比率 c/d が 0.10 未満では、電気二重層キャパシターのエネルギー密度が小さくなり好ましくなく、 0.70 より大きいと急速充放電が困難となりサイクル特性が低下して好ましくない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

【実施例1】 KOH 賦活処理して得られたフェノール樹脂系活性炭粉末（比表面積 $1920\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子

径 $8\mu\text{m}$ ）80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成型して直径 10mm 、厚さ 0.5mm の円盤状の成型体を得た。この成型体を 0.1torr 以下の真空中、 300°C で3時間乾燥し、正極の電極体とし、これをステンレス316L製コインセルの内底の中心部に接着した。次に、厚さ 0.1mm の金属リチウムのシートを直径 10mm の円形に打ち抜いてこれを負極とした。作製した正極と負極の間にポリエチレン製セパレータを挟み込んで、両極を対向させた後、 $1.2\text{mol}/\text{リットル}$ の濃度の LiBF_4 を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート（容積比7:3）の溶液を両極中に含浸した。その後、ポリプロピレン製の絶縁ガasketとステンレス304製のコインセルの上蓋を用いて、コインセルをかしめ封口した。得たコインセルの正極と負極をリード線で10分間接続して短絡させた。その後、正極（活性炭電極）と負極（金属リチウム）との間に電圧計を接続して測定した。正極の自然電位は 2.11V （対 Li/Li^+ ）であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で 4.3V の電圧を1時間印加した後、 1.16mA の定電流で 2.10V まで放電して求めた静電容量は 3.68F であり、エネルギー密度は 8.9J であった。以下の実施例及び比較例において、正極の単極の静電容量〔F〕と充放電後の電位差〔V〕の積である電気量 c 〔クーロン〕の算出に用いる、正極の単極容量を 3.68 〔F〕とする。図1において、1はステンレス製容器のケース、2は正極、3はガasket、4はセパレータ、5は負極、6はステンレス容器の上蓋である。

【0025】

【実施例2】コインセルの正極と負極をリード線で1時間間接続して短絡させた以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。正極の自然電位は 1.62V （対 Li/Li^+ ）であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で 4.3V の電圧を1時間印加した後、 1.16mA の定電流で 1.60V まで放電して求めた静電容量は 3.40F であり、エネルギー密度は 12.4J であった。

【0026】

【実施例3】負極に、リチウムイオンを吸蔵させた人造黒鉛を主体とする電極を用いたことと、正極-負極間の短絡を行わないこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。以下に、負極の作製方法について述べる。負極の主材料として、単位重量当たりの金属リチウムの析出が起こらない最大のリチウムイオンの吸蔵量 b が約 1300 〔クーロン/g〕である人造黒鉛粉（TIMCAL社製SFG-15、純度99.9%、平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）90重量%にポリフッ化ビニリデン10重量%からなる混合物に対し、 N -メチルピロリドンに3倍重量添加した後、これを乳鉢中で十分に混練して得

たスラリーを、ステンレス316Lの箔上に塗布した。これを、150℃で2時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックスへ移し、該塗布膜を直径13mmの円盤に打ち抜いた。ステンレス箔の厚さを除いた黒鉛塗布膜の厚さは約100 μ mであり、該黒鉛塗布膜円盤中の人造黒鉛粉末の重量は17mgであった。グローブボックス中で、黒鉛塗布膜円盤と直径13mmで厚さ約0.5mmの金属リチウムの間にポリエチレン製のセパレータを挟み込んで対向させた後、黒鉛塗布膜円盤と金属リチウムの外側に集電体としてステンレス板を圧着した。さらに、集電体、セパレータ、正負極の電極がよく接触するように、一番外側から2枚の厚さ5mmの4個のボルト孔を有するテフロン板で挟み込んで、オープンセルを組み立てた。このオープンセルに1.2mol/リットルの濃度の LiBF_4 を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート(容積比7:3)の溶液を含浸した。次に、黒鉛塗布膜電極を負極、リチウム箔電極を正極として、0.66mAの定電流を7.5時間通電した。通電後の黒鉛塗布膜電極の電位は、0.05V(対 Li/Li^+)であった。比率 b/a は、0.81であった。通電後、オープンセルを分解して、黒鉛塗布膜円盤を集電体から取り外した。

【0027】次に、請求項1と全く同様に作製した正極の自然電位を2.10Vとしたコインセルを、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で分解して、活性炭電極のみ取り出した。取り出した活性炭電極をステンレス316L製のコインセルの内底に設置し、前述の黒鉛塗布円盤電極の間にポリエチレン製セパレータを挟み込んで両極を対向させた後、1.2mol/リットルの濃度の LiBF_4 を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート(容積比7:3)の溶液を両極中に含浸した。その後、ポリプロピレン製の絶縁ガasketとステンレス304製のコインセルの上蓋を用いて、コインセルをかしめ封口した。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は3.71Fであり、エネルギー密度は9.0Jであった。また、比率 c/d は、0.46であった。次に、電圧印加条件下での電気二重層キャパシターの長期信頼性を評価するため、このキャパシターを45℃の恒温槽中で、4.3Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-35%であった。

【0028】

【実施例4】室温下で4.0Vの電圧を1時間印加した以外は、実施例3と同様な電気二重層キャパシターを構成した。1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は3.74Fであり、エネルギー密度は6.8Jであった。また、比率 c/d は、0.40であった。45℃の恒温槽中で、4.0Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-15%であった。

【0029】

【比較例1】実施例1において、コインセルの正極と負極との短絡による正極の自然電位の調節を行わないこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。正極の自然電位は3.05V(対 Li/Li^+)であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で3.00Vまで放電して求めた静電容量は3.60Fであり、エネルギー密度は3.0Jであった。45℃の恒温槽中で、4.3Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-40%であった。

【0030】

【比較例2】実施例3において、オープンセル中での黒鉛塗布膜電極へのリチウムイオンの吸蔵処理を行わなかった(比率 a/b は、0)以外は、実施例3と同様な電気二重層キャパシターを構成した。この電気二重層キャパシターに室温下で4.0Vの電圧を印加したが、約5分後に電圧が低下しはじめ、一定電圧を保持することができなかった。そこで、同様な電気二重層キャパシターを作製して、室温下で、3.8Vを印加したが、一定電圧を保持することができなかった。これは電解液の分解が生じたためと考えられる。コインセルもふくれていた。

【0031】

【比較例3】比較例2と同様な電気二重層キャパシターを作製し、室温下で3.5Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は1.69Fであり、エネルギー密度は1.7Jであった。

【比較例4】KOH賦活処理して得られたフェノール樹脂系活性炭粉末(比表面積1920 m^2/g 、平均粒子径8 μm)を請求項1で示した正極電極の成型法と同様に、活性炭成型体を2枚作製し、これを0.1torr以下の真空中、300℃で3時間乾燥した。得た2枚の成型体を正負極の電極とし、及び1.0mol/リットル濃度のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレータのプロピレンカーボネート溶液を両極に含浸して、請求項1と同様なコインセルを組み立てた。得た電気二重層キャパシターに、室温下で、2.8Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で0.5Vまで放電して求めた静電容量は1.78Fであり、エネルギー密度は4.7Jであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたコイン型セルの説明図である。

【符号の説明】

- 1 ステンレス製容器のケース
- 2 正極
- 3 ガasket
- 4 セパレータ
- 5 負極

6 ステンレス容器の上蓋である。

【図1】

